第 29 卷　第 6 期　　材　料　研　究　学　报　　Vol. 29 No. 6
2015 年 6 月　　CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH　　June 2015

Ti种子层对Cu薄膜的微观织构和表面形貌的影响*

李　玮　陈　冷

(北京科技大学材料科学与工程材料学院　北京　100083)

摘 要 用磁控溅射法制备无种子层的Cu薄膜和加入Ti作为种子层的Ti/Cu薄膜, 用电子背散射衍射技术(EBSD)研究了无种子层的Cu薄膜及有Ti种子层的Ti/Cu薄膜的微观织构, 并用原子力显微镜(AFM)观察了两种薄膜的表面形貌。结果表明, 加入Ti作为种子层增强了Cu薄膜的{111}纤维织构, 对薄膜生长有很好的外延作用。同时, 加入Ti种子层可降低退火处理后薄膜内退火孪晶的产生几率, 但是在退火过程中使孔洞出现。

关键词 金属材料, Cu薄膜, Ti种子层, 织构, 表面形貌

分类号 TB383　　　　文章编号　1005-3093(2015)06-0417-05

Effect of Ti Seed Layer on the Texture and Surface Morphology of Cu Thin Films

LI Wei　CHEN Leng**

(School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

*Supported by National Natural Science Foundation of China No.51171018.

Manuscript received November 7, 2014; in revised form December 23, 2014.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: (010)62332919, E-mail: lchen@ustb.edu.cn

ABSTRACT Cu thin films were deposited by magnetron sputtering on SiO_2 substrate pre-coated without and with a thin Ti seed layer. Then the surface morphology and micro-texture of the films were characterized by means of electron back-scattered diffraction (EBSD) and atomic force microscope (AFM). The results show that the Cu thin film deposited on the Ti seed layer showed a highly oriented {111} fiber texture. Meanwhile, the generation probability of twins of the Cu thin films induced by annealing treatment could be decreased due to the existence of the Ti seed layer, but voids could occur on the Cu thin film.

KEY WORDS metallic materials, Cu thin film, Ti seed layer, texture, surface morphology

1988 年 Peter Grünberg[1]和 Albert Fert[2]分别在Fe/Cr/Fe 和 Fe/Cr 多层膜系统中发现了超过 50%的磁电阻变化率, 被称为巨磁电阻效应(GMR, giant magnetoresistance), 从而使巨磁电阻材料在高密度读出磁头、磁传感器、磁性随机存储器等领域有广阔的应用前景。巨磁电阻薄膜以其优良的磁学性能和潜在的实用价值引起了研究者的极大兴趣, 成为凝聚态物理和自旋电子学领域的研究热点。

国内外对巨磁电阻多层膜进行了大量的研究工作, 并尝试用各种手段改善巨磁电阻多层膜的结构, 提高其性能。这些工作, 主要是通过控制薄膜的制备参数[3]、调整退火工艺[4, 5]以及加入种子层材料[6, 7]等方法研究巨磁电阻多层膜的结构及其对性能的影响。其中, 种子层在薄膜材料的生长过程中有控制晶粒取向和调整界面结构的作用, 加入种子层可改善界面粗糙度[8-10]和薄膜织构[11, 12], 从而提高巨磁电阻性能。Bouziane[13]等在巨磁电阻 Co/Cu 多层膜中加入 Fe、Cr 和 Ta 等材料作为种子层, 改变了多层膜之间的界面粗糙度, 并提出了界面粗糙度与磁阻率有直接的关系。Amir[14]等在 Co/Cu 多层膜中添加单层 Ag 薄膜, 平衡了单层膜两侧界面的表面自由能, 使界面变得更加锋锐且对称, 改善了多层膜的热稳定性能。Chihaya[15, 16]等发现 Ti 作为种子层时, 随着 Ti 种子层厚度的增加 Co/Cu 多层膜内发生{100}纤维织构向{111}纤维织构的转变, 从而影响了 Co/Cu

* 国家自然科学基金 51171018 资助项目。
2014 年 11 月 7 日收到初稿; 2014 年 12 月 23 日收到修改稿。
本文联系人: 陈　冷, 教授



多层膜的磁阻率。因此, 深入了解种子层在薄膜生长过程中发挥的作用对提高巨磁电阻薄膜的性能具有重要意义。目前已经证实, 使用种子层可改变薄膜的织构和多层膜之间的界面结构, 对巨磁电阻多层膜的性能有很大的影响。但是, 种子层对薄膜内部的微观结构的影响, 如晶粒的取向分布、晶界取向差以及织构对薄膜生长形貌的影响, 需要进一步深入研究。

巨磁电阻Co/Cu多层膜的室温磁阻变化率较高, 有广阔的应用前景。Co/Cu多层膜通常为周期性多层膜, 铁磁层Co和非铁磁层Cu交替排列。因此, 分别研究铁磁层和非铁磁层的微观结构和晶粒取向对多层膜体系的影响十分重要。本文用EBSD技术研究种子层Ti对Cu薄膜微观结构的影响, 并结合原子力显微镜(AFM)观察Cu薄膜表面生长形貌, 讨论Cu薄膜微观织构对其生长形貌和表面粗糙度的影响。

1 实验方法

在室温下用磁控溅射法制备Cu薄膜和以Ti作为种子层的Ti/Cu薄膜, 其中溅射基片为热氧化SiO_2(100)基片, Cu膜厚度为100 nm, Ti膜厚度为20 nm。在实验中, 溅射功率为250 W, 溅射时系统本底真空优于1.0×10^{-5} Pa, 溅射气压为0.5 Pa。溅射完成后, 将薄膜在400℃退火1 h。

用Bruker D8衍射仪对20 nm厚的Ti种子层进行极图测量, 并确定Ti种子层的织构类型。用配备EBSD的ULTRA™ 55场发射扫描电子显微镜对薄膜进行观察分析, 其工作电压为20 kV, 扫描步幅为0.02 μm, 扫描区域为3 μm×3 μm, 实验数据经过软件处理得到薄膜微观区域的取向和晶界等晶体学信息。用Veeco公司的Multimode 8原子力显微镜(AFM)观察薄膜的三维表面形貌, 并分析其表面粗糙度。

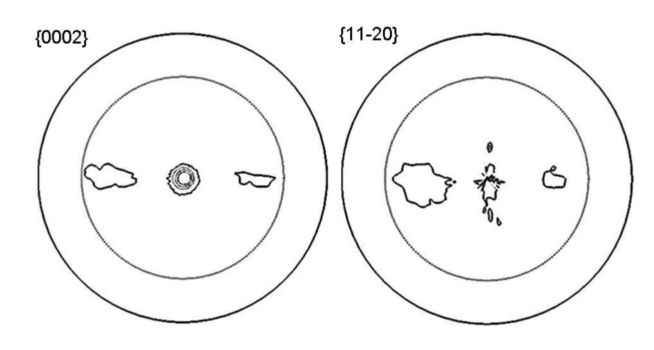
2 结果和讨论

2.1 Ti种子层对Cu薄膜晶粒取向的影响

用XRD对本文实验用厚度为20 nm的Ti种子层进行了极图测量, 结果如图1所示。从图1中的{0002}和{11-20}极图上可以看出, 沉积在基片上的Ti种子层出现很强的{0001}纤维织构。

图2给出了没使用种子层的Cu薄膜和使用Ti种子层的Cu薄膜的取向成像图。可以看出薄膜中晶粒的晶面平行于薄膜表面的取向分布情况: 蓝色代表{111}面平行于薄膜表面; 红色代表{100}面平行于薄膜表面; 绿色代表{110}面平行于薄膜表面, 而图中的黑色部分为未标定区域。从图2a可见Cu薄膜表面的晶粒取向随机分布, 从图2b可见Cu薄膜表面大部分晶粒的{111}面平行于薄膜表面。

图3给出了Cu薄膜的反极图。从图3a的反极图可以看出, Cu薄膜内的晶粒主要以{001}和{111}晶面平行于薄膜表面为主; 图3b的反极图中可以看出, 加入Ti作为种子层的Cu薄膜形成了{111}纤维织构平行于薄膜表面。



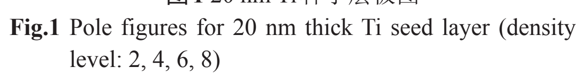


图1 20 nm Ti种子层极图

Fig.1 Pole figures for 20 nm thick Ti seed layer (density level: 2, 4, 6, 8)

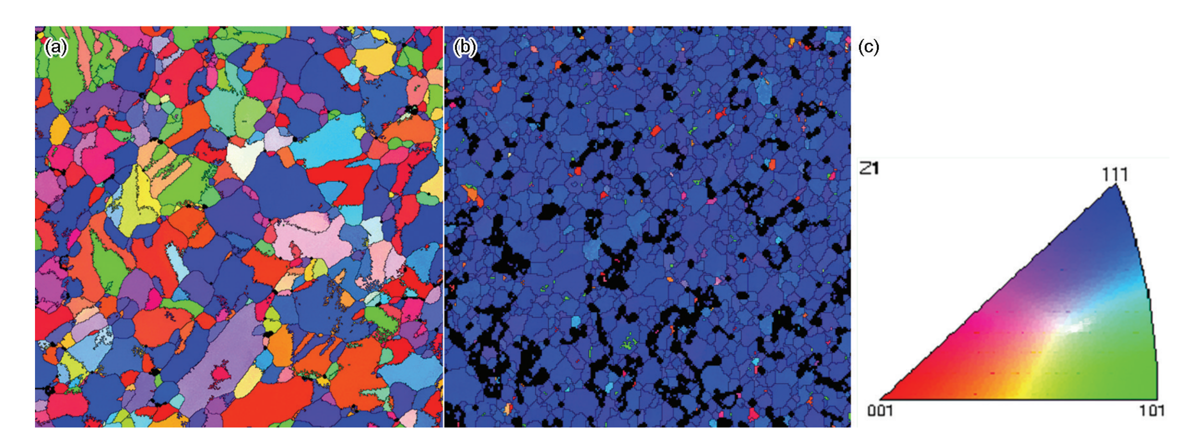


图2 Cu薄膜取向成像图

Fig.2 Orientation imaging orientation of Cu thin films (a) without Ti seed layer, (b) with Ti seed layer, (c) orientation with reference

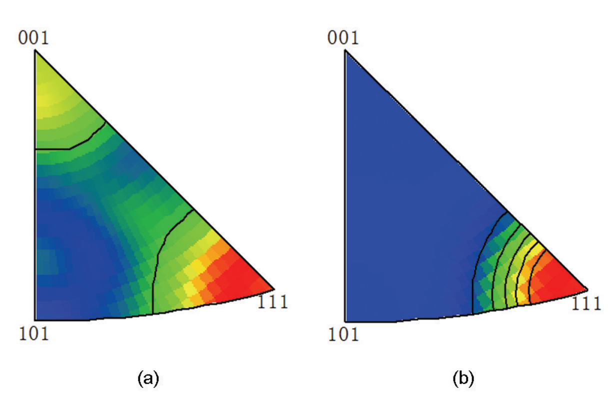


图3 无种子层和加入Ti种子层的Cu薄膜反极图

Fig.3 Inverse pole figure of Cu thin films without Ti seed layer (a) and with Ti seed layer (b)

表1 Cu、Ti与Si的晶面错配度

Table 1 Crystal plane mismatches (%) between Cu, Ti and Si

	$\{100\}_{Cu}$	$\{110\}_{Cu}$	$\{111\}_{Cu}$
$\{100\}_{Si}$	23.1	33.4	52.9
$\{0001\}_{Ti}$	22.8	45.4	10.9

从图1和图2还可以看出, 在Si基底上以Ti作为种子层继续沉积形成的Cu薄膜, 也呈现很强的{111}纤维织构。这个结果表明, Ti作为种子层对Cu薄膜形成{111}纤维织构具有很强的促进作用。其主要原因有: 首先, 种子层Ti为密排六方结构(hcp), Cu为面心立方结构(fcc), hcp和fcc之间容易形成$(111)_{fcc}||(0001)_{hcp}$的SN(Shoji-Nishiyama)取向关系, 即hcp的密排面平行于fcc的密排面, 因此在具有{0001}纤维织构的Ti种子层上生长的Cu薄膜容易产生{111}纤维织构; 其次, Ti{0001}面的表面能为0.297 J/m^{-2}, Cu{111}面的表面能为1.952 J/m^{-2}; {110}面的表面能为2.237 J/m^{-2}; {100}面的表面能为2.166 J/m^{-2}[17]。可以看出, Ti的表面能远小于Cu的表面能, Cu薄膜和Ti种子层之间的表面自由能差为Cu薄膜{111}纤维织构的形成提供了很强的驱动力[18]。与此同时, 根据Cu、Ti和Si的点阵常数计算出Cu分别在Si基底{100}面生长时的错配度和在Ti{0001}面上生长时的错配度, 如表1所示。从表1可见, Ti的{0001}面和Cu的{111}面错配度最小。因此当Cu沉积在Ti种子层上时为其沿{111}面择优生长提供了条件。

2.2 Ti种子层对Cu薄膜晶界及取向差的影响

加入Ti作为种子层不仅影响Cu薄膜的微观织构, 还对薄膜内晶界的形成产生了一定影响。从图2a可以看出, 没有加入Ti种子层的Cu薄膜, 在400℃退火热处理后在晶粒内部产生了的新的晶粒, 为退火孪晶; 而加入Ti种子层的Cu薄膜, 在400℃退火后在晶粒内部没有出现退火孪晶。

图4给出了通过EBSD分析并统计相邻晶粒间的位向关系及晶界信息得到的晶粒取向差分布图。可以看出, 无种子层的Cu薄膜晶粒之间存在大量的60°取向差, 而有种子层的Cu薄膜晶粒之间的取向差大部分都小于5°。该数据证明, 无种子层的Cu薄膜内有60°的孪晶界而加入Ti种子层的Cu薄膜内大部分为小角度晶界。由于小角度晶界的界面能比较低, 晶界的迁动不会产生退火孪晶, 且加入Ti种子层增加了薄膜内部的层错能, 减少了孪晶的形成几率, 有效地缓解了Cu与Si之间的错配度, 以及热膨胀系数差。因此, 加入在Ti种子层的Cu薄膜内不易产生退火孪晶。

2.3 Ti种子层对Cu薄膜表面形貌的影响

图5给出了用原子力显微镜观察到的400℃退火后Cu薄膜的三维表面形貌图, 可以看出, 无种子层的Cu薄膜与加入Ti作为种子层的Cu薄膜的三维表面形貌有明显的区别。图5a中无种子层的Cu薄膜表面有起伏和有明显的岛状结构, 图5b中有Ti种子层的Cu薄膜表面没有起伏和岛状结构但是有明显的孔洞。难熔金属和具有金刚石立方晶体结构的元素如Si、W、Cr、Fe和Ta是低扩散率材料。根据Abermann[19]在基底上沉积各种多晶体薄膜实验结果, 以这些材料作为基底, 即使在很高的温度下在其表面上沉积的薄膜原子的扩散率也比较低。因此, 溅射沉积在Si基底上的Cu薄膜在岛形核、长大和结合的过程中最初形成的结构基本上是"冻结"的, 进一步沉积将主要在这种初始结构上以岛状模式生长, 从而形成图5a所示的表面形貌。

另外, Kamijo等[20]在研究超薄金属底层上的Al薄膜时发现, 具有强{111}纤维织构的Al薄膜表面非常光滑。Kohama等[21]提出, 润湿角越小则{111}晶粒的形核率越高, 薄膜和基底之间良好的润湿性会在Ti种子层上产生连续的Cu薄膜。根据图2中所示的Cu薄膜的取向成像图与图5所示的Cu薄膜

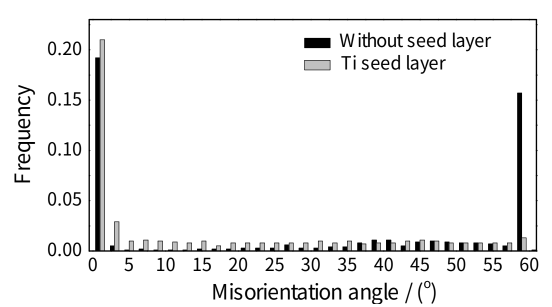
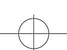


图4 晶粒取向差分布图

Fig.4 Map of misorientation angle distribution



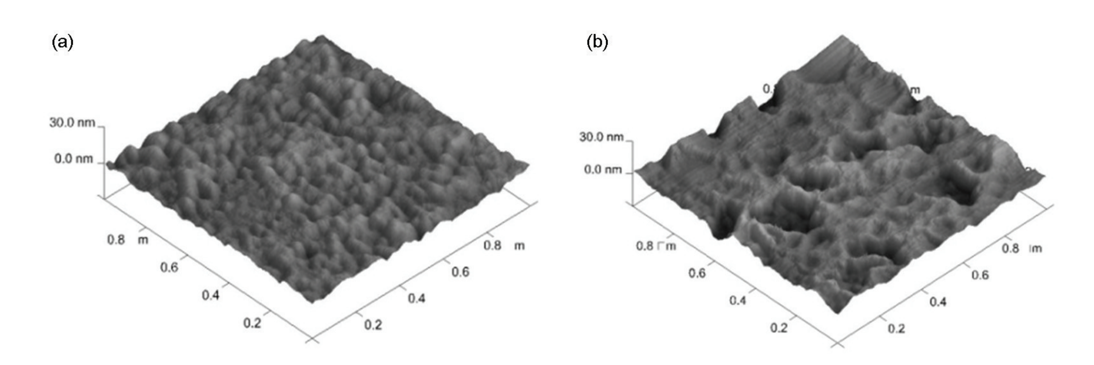


图5 无种子层和加入Ti种子层的薄膜三维表面形貌图
Fig.5 Micrograph of Cu thin films surface without Ti seed layer (a) and with Ti seed layer (b)

三维表面形貌图, Cu薄膜的表面形貌和织构有一定的关系。当加入Ti作为种子层时Cu薄膜产生了很强的{111}纤维织构, 此时Cu薄膜具有最低的表面自由能。根据表面能 γ 与润湿角 θ 关系

$$\gamma_{\text{interface}} + \gamma_{\text{film}} \cos\theta = \gamma_{\text{substrate}} \tag{1}$$

不同的取向关系具有不同的润湿角, 表面自由能越低润湿角越小。因此, 当薄膜沿着表面自由能最低的{111}面生长时润湿角最小[22], 并且织构的出现也减少相邻晶粒间润湿角的差异, 降低了Cu薄膜表面的起伏。从薄膜三维表面形貌图中得到, Cu薄膜和加入Ti种子层的Cu薄膜均方根表面粗糙度分别为2.6 nm和2.4 nm。在退火处理过程中在Ti种子层上的Cu薄膜表面出现了孔洞, 从而形成图5b所示的表面形貌。

在实验中观察到, 在Si基底与Cu薄膜之间插入一层Ti作为种子层改变了Cu薄膜的晶粒取向以及表面三维形貌。其原因是, Ti种子层的加入降低了基底的表面自由能, 为Cu薄膜{111}纤维织构的形成提供了驱动力, 使其产生了强的{111}纤维织构。同时, 润湿角也受到基底和薄膜的表面能的影响。沿{111}面长大的晶粒润湿角最小, 因此具有{111}纤维织构的Cu薄膜, 其表面起伏较小。在巨磁电阻多层膜系统中, 表面形貌和粗糙度对其磁学性能有很大的影响[23, 24]。因此, 制备巨磁电阻多层膜的, 可尝试通过加入不同的种子层以调节基底与薄膜之间的表面能和错配度, 从而控制薄膜的织构和表面形貌。

3 结　论

1. Ti种子层具有很低的表面自由能, 在Ti种子层上沉积Cu薄膜, 为{111}纤维织构的产生提供了很强的驱动力, 导致Cu薄膜内出现强的{111}纤维织构。因此, 在Ti种子层上沉积的Cu薄膜能进行很好的外延生长。

2. 加入Ti种子层的Cu薄膜内大部分为小角度晶界, 界面能比较低, 晶界的迁动不会产生退火孪晶, 并且Ti种子层增加了薄膜内部的层错能, 降低了退火处理后Cu薄膜内退火孪晶的产生几率。

3.在薄膜的生长过程中织构的形成对表面形貌有一定的影响。无种子层的Cu薄膜表面存在起伏, 有明显的岛状结构; 而加入Ti种子层时具有{111}纤维织构的Cu薄膜表面没有起伏和岛状结构, 但是在退火过程出现孔洞。

参 考 文 献

1 G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn, Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange, Physical Review B, **39**(7), 4828(1989)

2 M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, Giant magnetoresistance of (001) Fe/(001) Cr magnetic superlattices, Physical Review Letters, **61**(21), 2472(1988)

3 L. Chen, Y. Zhou, C. Lei, Z. Zhou, Effect of sputtering parameters and sample size on giant magnetoimpedance effect in NiFe and NiFe/Cu/NiFe films, Materials Science and Engineering: B, **172**(2), 101(2010)

4 J. Jiang, D. GuiZeng, H. Ryu, K. Chung, S. Bae, Effects of controlling Cu spacer inter-diffusion by diffusion barriers on the magnetic and electrical stability of GMR spin-valve devices, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **322**(13), 1834(2010)

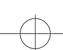
5 M. Hecker, J. Thomas, D. Tietjen, S. Baunack, C. M. Schneider, A. Qiu, N. Cramer, R.E. Camley, Z. Celinski, Thermally induced modification of GMR in Co/Cu multilayers: correlation among structural, transport, and magnetic properties, Journal of Physics D: Applied Physics, **36**, 564(2003)

6 H. Chihaya, M. Kamiko, S. Oh, R. Yamamoto, Effect of seed layers on the structure of Co/Cu (100) metallic multilayers, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **272**, 1228(2004)

7 K. Bouziane, A.A. Rawas, M. Maaza, M. Mamor, Buffer effect on GMR in thin Co/Cu multilayers, Journal of Alloys and Compounds, **414**(1), 42(2006)

8 F. Trigui, B. Elsafi, Z. Fakhfakh, P. Beauvillain, Effects of interfacial roughness on the magnetoresistance of Co/Cu multilayers, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **322**(6), 596(2010)

9 A. Wawro, L. T. Baczewski, R. Kalinowski, M. Aleszkiewicz, J.



Raułuszkiewicz, Interfacial roughness and magnetoresistance in Co-Cu multilayers, Thin Solid Films, **306**(2), 326(1997)

10 D. Stoeffler, F. Gautier, Interface roughness, magnetic moments, and couplings in $(A)_m/(Cr)_n$ (001) superlattices (A= Fe, Co, Ni), Physical Review B, **44**(18), 10389(1991)

11 D. E. Joyce, C. A. Faunce, P. J. Grundy, B. D. Fulthorpe, T. Hase, I. Pape, B. K. Tanner, Crystallographic texture and interface structure in Co/Cu multilayer films, Physical Review B, **58**(9), 5594(1998)

12 R. Nakatani, K. Hoshino, H. Hoshiya, Y. Sugita, Relationship between saturation field and film texture in NiFeCo/Cu giant magnetoresistive multilayers, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **170**(1-2), 74(1997)

13 K. Bouziane, A. A. Rawas, M. Maaza, M. Mamor, Buffer effect on GMR in thin Co/Cu multilayers, Journal of Alloys and Compounds, **414**(1), 42(2006)

14 S. M. Amir, M. Gupta, A. Gupta, J. Stahn, Surfactant controlled interface roughness and spin-dependent scattering in Cu/Co multilayers, Applied Physics A, **111**(2), 495(2013)

15 H. Chihaya, M. Kamiko, R. Yamamoto, Effect of Ti seed layer on Co/Cu metallic multilayers: Changing Ti seed layer thickness, Thin Solid Films, **515**(4), 2542(2006)

16 H. Chihaya, M. Kamiko, S. Oh, R. Yamamoto, Enhancement of structural and magnetic properties of Co/Cu (100) multilayers using Ti and Co seed layers, Solid State Communications, **128**(6), 225 (2003)

17 L. Vitos, A. V. Ruban, H. L. Skriver, J. Kollar, The surface energy of metals, Surface Science, **411**(1), 186(1998)

18 C. V. Thompson, R. Carel, Texture development in polycrystalline thin films, Materials Science and Engineering: B, **32**(3), 211(1995)

19 R. Abermann, Measurements of the intrinsic stress in thin metal films, Vacuum, **41**(4), 1279(1990)

20 A. Kamijo, T. Mitsuzuka, A highly oriented Al [111] texture developed on ultrathin metal seed layers, Journal of Applied Physics, **77** (8), 3799(1995)

21 K. Kohama, K. Ito, T. Matsumoto, Y. Shirai, M. Murakami, Role of Cu film texture in grain growth correlated with twin boundary formation, ActaMaterialia, **60**(2), 588(2012)

22 C. V. Thompson, Structure evolution during processing of polycrystalline films, Annual Review of Materials Science, **30**(1), 159(2000)

23 S. J. Steinmuller, C. Vaz, V. Ström, C. Moutafis, D. Tse, C. M. Gürtler, M. Kläui, J. Bland, Z. Cui, Effect of substrate roughness on the magnetic properties of thin fcc Co films, Physical Review B, **76**(5), 54429(2007)

24 G. Palasantzas, Y. Zhao, J. T. M. De Hosson, G. Wang, Roughness effects on magnetic properties of thin films, Physica B: Condensed Matter, **283**(1), 199(2000)

